

09/485082
PCT/DE 99/01598

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 24 AUG 1999

WIPO PCT



DE 99 / 1598

Bescheinigung

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Die MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION MÜNCHEN GMBH in München/
Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und oxidationsbe-
ständigen Schicht"

am 3. Juni 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
C 23 F und C 23 C der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 7. Juli 1999
Deutsches Patent- und Markenamt

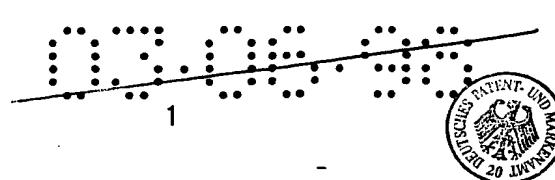
Der Präsident

Im Auftrag

Brand

Aktenzeichen: 198 24 792.3

A 9161
06.90
11/98



Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und oxidationsbeständigen Schicht

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und oxidations-beständigen Schicht die auf ein Bauteil aufgebracht wird.

5

Thermisch oder mechanisch belastete Bauteile werden mit Schutzschichten, z.B. Verschleißschutzschichten oder Wärmedämmsschichten versehen. Zwischen einer solchen äußeren Schicht und dem Bauteil wird im allgemeinen eine Haftsicht vorgesehen. Derartige Haftsichten müssen eine bestimmte Rauigkeit und Oberflä-

10 chentopographie zur Verklammerung mit der äußeren Schicht aufweisen.

Im Gasturbinenbau werden die Haftsichten z.B. bei thermisch hochbelasteten, metallischen Bauteilen, wie Turbinenschaufeln, zwischen dem Bauteil und einer Wärmedämmsschicht vorgesehen. Derartige Wärmedämmsschichten können aus einer

15 Basis aus Zirkonoxid mit Zusätzen von Calcium- oder Magnesiumoxid bestehen. Die Haftsichten müssen neben der Rauigkeit zur Verklammerung mit der äußeren Schutzschicht bzw. der Wärmedämmsschicht oxidfrei und heißgaskorrosionsbeständig sein. Da in der Wärmedämmsschicht und dem Werkstoff des metallischen Bauteils im allgemeinen unterschiedliche Wärmedehnungen auftreten, müssen diese dar-

20 überhinaus von der Haftsicht wenigstens teilweise ausgeglichen werden.

Als Haftsichten sind Diffusionsschichten, die Al, Cr oder Si enthalten, bekannt, welche mittels sog. Pulverpackverfahren oder Out of Pack-Verfahren hergestellt werden. Die Nachteile der mit diesen Verfahren hergestellten Diffusionsschichten

25 bestehen in ihrer Sprödigkeit und den begrenzten Schichtdicken von bis ca. 100 µm.

Eine andere bekannte sog. Auflageschicht auf MCrAlY-Basis wird mittels Plasmaspritzen auf das Bauteil aufgespritzt oder mittels Verdampfen der Schichtbestandteile im Elektronenstrahl auf das Bauteil aufgedampft. Dabei werden Schicht-

30 dicken bis zu ca. 300 µm erzielt. Derartige Verfahren sind fertigungstechnisch sehr aufwendig und teuer. Weitere Nachteile bestehen darin, daß die Schichten auf geometrisch komplizierten Bauteilen nicht gleichmäßig aufzubringen sind, Streuungen in

03.06.96
2

der Schichtzusammensetzung auftreten und die Schichtelemente beim Aufspritzen bzw. Aufdampfen oxidieren.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum Herstellen einer Schicht der eingangs beschriebenen Gattung zu schaffen, die mit dem fertigungstechnisch möglichst einfach und kostengünstig herzustellen ist.

Die Lösung der Aufgabe ist erfindungsgemäß durch die Schritte gekennzeichnet,

- a) Herstellen eines Schlickers durch Mischen wenigstens eines der Elemente Cr, Ni oder Ce enthaltenden Pulvers mit einem Bindemittel,
- b) Auftragen des Schlickers auf das Bauteil,
- c) Trocknen des Schlickers bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 300° C, und
- d) Alitieren der Schlickerschicht.

15

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß das mit einem Bindemittel gemischte Pulver auf einfache Weise auf das Bauteil unter Bildung einer Schicht aufgetragen werden kann, ohne daß vom Anlagenaufwand teure Verfahren wie das Plasmaspritzen oder das Elektronenstrahlaufdampfen erforderlich sind. Die mit diesem Verfah-

20
25
ren hergestellten Schichten haben eine vergleichsweise feinkörnige Struktur mit einer Korngröße, die kleiner als 75 µm ist. Die Schicht weist einen Hohlraumanteil von 0 bis 40 % auf. Als Folge besitzt die Schicht eine verbesserte thermische Ermüdungsbeständigkeit sowie ein vorteilhaftes Ausdehnungsverhalten, das fehlertolerant gegenüber Rissen ist. Zudem sind Zusätze von Elementen, wie z.B. Y, gleich verteilt und nicht oxidiert.

30
In einer bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens wird der Schlicker mit einem Pulver aus MCrAlY bzw. einer MCrAlY-Legierung hergestellt, wobei M für wenigstens eines der Elemente Ni, Co, Pt oder Pd steht und anstelle von Y auch Hf oder Ce verwendet werden kann.

Bevorzugt liegt das Pulver mit einer Korngrößenverteilung von 5 bis 120 µm vor.

Das Auftragen des Schlickers auf das Bauteil erfolgt bevorzugt durch Spritzen, Pinseln oder Tauchen, wodurch sich das Verfahren fertigungstechnisch einfach und kostengünstig durchführen lässt. Durch diese Art des Auftragens lassen sich auf ein-

5 fache Weise lokal begrenzte Schichten auch auf geometrisch komplizierten Bauteilen aufbringen. Zudem sind keine teuren und aufwendigen Spritz- und Verdampferanlagen erforderlich. Außerdem tritt anders als beim thermischen Spritzen oder dem Elektronenstrahlaufdampfen das Problem der Oxidation von Pulverpartikeln nicht auf.

10

Bevorzugt wird das Trocknen des Schlickers, der zusammen mit dem organischen oder anorganischen Bindemittel in einer Suspension vorliegt, über 0,5 - 4 Stunden durchgeführt, wobei sich eine Dauer von 1 - 2 Stunden als vorteilhaft erwiesen hat.

15 Bevorzugt ist ferner, daß die Schlickerschicht vor dem Alitieren bei Temperaturen von 750 bis 1200 °C in Argon oder Vakuum wärmebehandelt wird, wobei das Wärmebehandeln über 1 - 6 Stunden durchgeführt werden kann, um die Schlickerschicht mit dem Bauteil mittels Diffusion zu verbinden.

20 In einer bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens wird der abschließende Schritt Alitieren der Schlickerschicht bei Temperaturen zwischen 800 bis 1200 °C und einer Dauer von 1 - 12 Stunden durchgeführt. Das Alitieren dient zum Diffusionsverbinden und Kompaktieren der Schicht und wird in einem üblichen Verfahren, wie z.B. im Pulverpack-Verfahren, unter Einbringung von Al durchgeführt. Das Al diffundiert in 25 die Schicht und in den Grundwerkstoff des Bauteils.

Ferner ist die Schicht bevorzugt eine Haftschiicht, auf die eine Wärmedämmsschicht als äußere Schicht bzw. Schutzschicht aufgebracht wird, was in üblicher Weise mittels Plasmaspritzen oder Elektronenstrahlaufdampfen erfolgen kann.

30

Im folgenden wird die Erfindung anhand einer Zeichnung unter Bezugnahme auf ein Beispiel näher erläutert. Es zeigt:

03.06.98
4

Fig. 1 ein Schliffbild der Schicht vor dem Alitieren und

Fig. 2 ein Schliffbild der Schicht nach dem Alitieren.

5 Bei der Herstellung einer Schicht wird zunächst zur Herstellung eines Schlickers ein MCrAlY-Pulver in einer Suspension mit einem üblichen anorganischen Bindemittel gemischt. Die Korngrößen der Pulverpartikel liegen zwischen 5 und 120 μm . Dabei bildet sich eine fließfähige, spritzbare Masse. Die Viskosität dieser Masse lässt sich z.B. durch die Korngröße der verwendeten Pulverpartikel beeinflussen. Das M steht

10 für Nickel oder Kobalt oder eine Legierung der beiden Elemente. Der Anteil von Aluminium und Chrom wird so hoch wie möglich gewählt, um deren Schutzeffekt gegen Oxidation auszunutzen, der darauf beruht, dass Chrom und Aluminium bei hohen Temperaturen als Schutzfilme dienende Oxide bilden.

15 Anschließend wird der Schlicker unter Bildung einer Schicht mit einem Pinsel auf ein metallisches Bauteil, wie eine Turbinenleitschaufel aus einer Nickelbasis-Legierung, aufgetragen. Die Dicke und lokale Ausbreitung der Schicht lässt sich bei dieser Art des Auftragens auf einfache Weise beeinflussen. Alternativ könnte das Auftragen z.B. auch mit einer Spritzpistole erfolgen.

20 Im nächsten Schritt wird der in einer Suspension vorliegende Schlicker bei Raumtemperatur über etwa 1,5 Stunden getrocknet.

Die getrocknete Schicht wird dann bei 1000 °C eine Stunde in Argon wärmebehandelt, um eine Verbindung der Schicht mit dem Werkstoff der Turbinenleitschaufel mittels Diffusion zu erzielen. Daran anschließend wird die Schicht bei etwa 1100 °C 4 Stunden lang mit einem üblichen Verfahren alitiert, um die Verbindung mit dem metallischen Bauteil mittels Diffusion zu verstärken und die Schicht zu kompaktieren. Dabei tritt Al in die Schicht und den Grundwerkstoff des metallischen Bauteils ein und sorgt so sowohl für eine feste Verbindung der Schicht mit dem Bauteil als 25 auch für eine Verbindung der kugligen MCrAlY-Partikel untereinander. Zudem sintern die MCrAlY-Partikel untereinander wenigstens teilweise zusammen.

30

03.06.96
5

Fig. 1 zeigt eine auf ein metallisches Bauteil 1 aufgebrachte Schicht 2, die wärmebehandelt aber noch nicht alitiert worden ist. In der Schicht 2 ist die kuglige Struktur der MCrAlY-Partikel ebenso wie die dazwischen befindlichen Hohlräume deutlich zu erkennen.

5

In Fig. 2 ist das Bauteil 1 und die Schicht 2 nach dem Alitierungsschritt dargestellt. In der Schicht 2 liegen deutlich weniger Hohlräume vor. Zudem sind die kugigen MCrAlY-Partikel durch das Eindringen von Al in die Schicht und in den Grundwerkstoff des Bauteils 1 miteinander verbunden. Außerdem ist bei dem Alitierungsschritt 10 ein Zusammensintern der MCrAlY-Partikel erfolgt.

10

Die so hergestellte Schicht weist eine deutlich verbesserte thermische Ermüdbeständigkeit im Vergleich zu auf herkömmliche Weise hergestellten (Haft-) Schichten auf. Zudem erfolgt keine Oxidbildung der Schicht. Darüberhinaus sind die Aktivelemente, wie Y, gleichmäßig verteilt und nicht oxidiert.

15

Die so hergestellte Schicht kann als Haftsicht eingesetzt werden, auf die abschließend eine Wärmedämmsschicht durch Plasmaspritzen oder ein anderes übliches Verfahren aufgebracht wird. Die Schicht läßt sich zudem ohne weiteres als hochwertige 20 Heißgaskorrosionsschicht einsetzen, ohne daß eine zusätzliche, äußere Schutzschicht aufzubringen ist. Die eigenschaften der korrosions- und oxidationsbeständigen Schicht lassen sich durch Verlängern des Alitierungsvorgangs variieren bzw. verbessern.

25

30

03.06.96
6

2

Zusammenfassung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer korrosions- und oxidations-beständigen Schicht, die auf ein Bauteil aufgebracht wird, wobei das Verfahren fertigungstechnisch einfach und kostengünstig durchzuführen ist und die Schritte aufweist:

10 a) Herstellen eines Schlickers durch Mischen wenigstens eines der Elemente Cr, Ni oder Ce enthaltenden Pulvers mit einem Bindemittel,

b) Auftragen des Schlickers auf das Bauteil,

c) Trocknen des Schlickers bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 300° C, und

d) Alitieren der Schlickerschicht.

15

J
Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und oxidationsbeständigen Schicht, die auf ein Bauteil aufgebracht wird, gekennzeichnet durch die Schritte
 - 5 a) Herstellen eines Schlickers durch Mischen wenigstens eines der Elemente Cr, Ni oder Ce enthaltenden Pulvers mit einem Bindemittel,
 - b) Auftragen des Schlickers auf das Bauteil,
 - c) Trocknen des Schlickers bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 300 °C, und
 - 10 d) Alitieren der Schlickerschicht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schlicker mit einem Pulver aus MCrAlY hergestellt wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver mit einer Korngrößenverteilung von 5 bis 120 µm vorliegt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragen durch Spritzen, Pinseln oder Tauchen erfolgt.
- 20 5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bauteil aus einer Legierung auf Nickel- oder Kobaltbasis besteht.
- 25 6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Trocknen über 0,5 - 4 Stunden durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schlickerschicht vor dem Alitieren bei Temperaturen von
 - 30 750 bis 1200 °C in Argon oder Vakuum wärmebehandelt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Wärmebehandeln über 1 - 6 Stunden durchgeführt wird.

03.06.96
2

9

9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht eine Haftschiicht ist, auf die eine Wärmedämm schicht aufgebracht wird.

5

10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Alitieren bei Temperaturen zwischen 800 bis 1200 °C und einer Dauer von 1 bis 12 Stunden durchgeführt wird.

10

03-06-96

10

Fig. 1

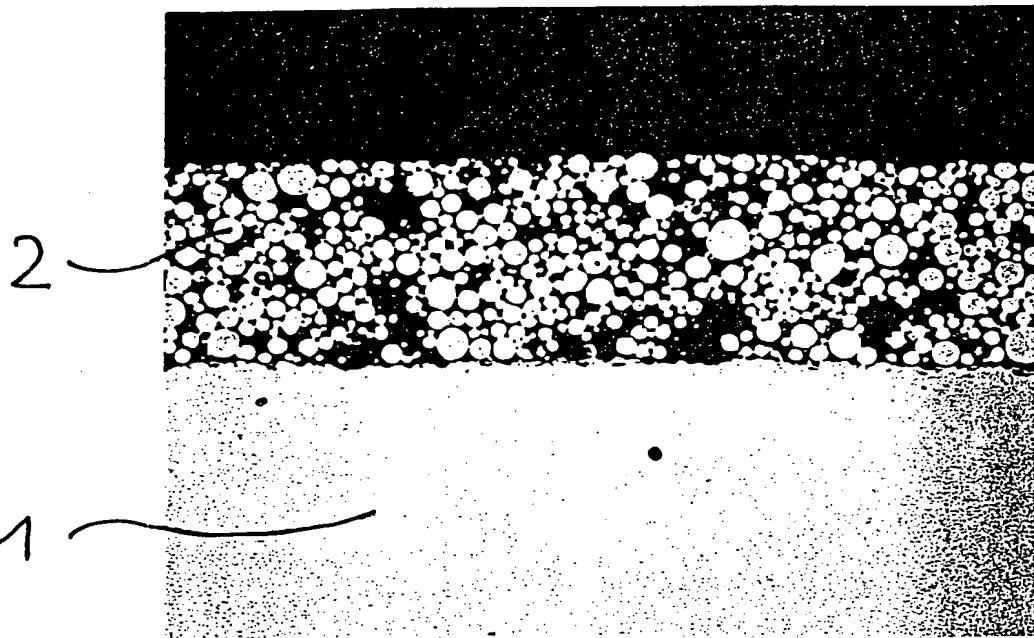


Fig. 2

